УДК 542. 61.

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Цыганов А.Р., Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Новикова Л.Г.
Белорусский государственный университет им. В.И.Ленина, Минск.

Соли четвертичных аммониевых оснований, содержащие анионы кислотных красителей, являются эффективными реагентами для экстракционнофотометрического определения металлов, образующих высокогидрофобные анионные комплексы.

Их действие основано на вытеснении ацидокомплексами металлов эквивалентного количества красителя из раствора четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в органическом растворителе.

Кроме этого ЧАС, содержащие анионы кислотных красителей удобны для изучения анионообменной экстракции / I /, где они используются для промежуточного обмена.

Для эффективного применения ЧАС в этих системах необходимо знать анионообменное сродство самих красителей. Поэтому нами изучена в идеальной области концентраций ионообменная экстракция ряда кислотных красителей: α-динитрофенол (2,4-динитрофенол), пикриновая кислота, метиловый красный, метиловый оранжевый, бутиловый оранжевый, тропеолинОО, бенгальский розовый растворами тринонилоктадециламмония (ТНОДА) в различных растворителях: толуоле, хлороформе, октиловом спирте, амилацетате и их бинарных смесях.

Рассчитаны термодинамические значения констант обмена красителей на Cl^- анион (табл.I), где α-ДНФ$^-$, ПК$^-$, МО$^-$, ТОО$^-$, БО$^-$, БР$^-$, МК$^-$ — анионы соответственно α-динитрофенола, пикриновой кислоты, метилового оранжевого, тропеолина ОО, бутилового оранжевого, бенгальского розового, метилового красного.

Из таблицы I видно, что значения $K^{кр^-}_{Cl^-}$ как правило большие величины, что объясняется наличием у красителей большого гидрофобного радикала. По сродству к жидкому аниониту красители расположены в ряд: БО$^-$ > ПК$^-$ > ТОО$^-$ > БР$^-$ > МО$^-$ > α-ДНФ$^-$ > МК$^-$

Видно, что этот ряд определяется в основном размером гидрофобного радикала. Приведённые значения $K^{кр^-}_{Cl^-}$ остаются постоянными в определенных интервалах pH: метиловый оранжевый - I4-4, пикриновая кислота - I4-3,5, бутиловый оранжевый - I4-5, тропеолин ОО -

Таблица I.

$K^{кр^-}_{се^-}$ / Растворитель	$K^{\alpha-ДНФ^-}_{се^-}$	$K^{ПК^-}_{се^-}$	$K^{МО^-}_{се^-}$	$K^{ТОО^-}_{се^-}$	$K^{БО^-}_{се^-}$	$K^{БР^-}_{се^-}$	$K^{МК^-}_{се^-}$
толуол	$5,7\cdot10^5$	$8,2\cdot10^7$	$1,6\cdot10^6$	$5,0\cdot10^7$	$4,8\cdot10^9$	$7,4\cdot10^6$	$2,1\cdot10^3$
90% хлороформа	$0,4\cdot10^5$	$1,9\cdot10^6$	$1,1\cdot10^5$	$2,6\cdot10^6$	$2,6\cdot10^8$	$5,1\cdot10^5$	$2,0\cdot10^2$
90% амилацетата	$8,0\cdot10^6$	$1,9\cdot10^9$	-	-	-	$3,2\cdot10^8$	-
1% октанола	$1,2\cdot10^5$	$1,4\cdot10^7$	$8,6\cdot10^5$	-	-	$1,9\cdot10^6$	$6,4\cdot10^3$
5% октанола	$2,6\cdot10^4$	$1,1\cdot10^6$	$5,1\cdot10^5$	-	-	$3,6\cdot10^5$	$1,2\cdot10^4$
20% октанола	$0,8\cdot10^4$	$1,8\cdot10^5$	$3,7\cdot10^5$	-	-	$7,3\cdot10^4$	$1,4\cdot10^4$
100% октанола	$0,2\cdot10^4$	$3,7\cdot10^4$	$2,3\cdot10^5$	-	-	$1,6\cdot10^4$	$5,0\cdot10^4$

I4-3,5, α-динитрофенол - I4-6, метиловый красный - I4-6, бенгальский розовый - I0-3.

В более кислых средах происходит образование бесцветных молекулярных форм красителей и их экстракция органическими растворителями (α- ДНФ, ПК, БР, МК), либо их протонизация (МО, ТОО, БО). Все эти процессы приводят к снижению концентрации однозарядных анионов красителей в водной фазе и в конечном итоге к снижению сродства красителей к жидкому аниониту.

Существенное влияние на значения $K_{Cl^-}^{кр^-}$ оказывает природа органического растворителя. Октиловый спирт, а также его добавки снижают сродство большинства красителей к жидкому аниониту, что объясняется более выраженной сольватацией Cl^- ионов молекулами спирта.

Добавки хлороформа к толуолу снижают $K_{Cl^-}^{кр^-}$, что обусловлено кислой природой хлороформа, за счет наличия атома водорода в его молекуле. Увеличение $K_{Cl^-}^{кр^-}$ при введении амилацетата связано с основной природой растворителя и меньшей по сравнению с толуолом сольватацией хлорид иона.

Установлено, что для описания анионообменной экстракции применим принцип аддитивности.

Раствор соли ТНОДА$^+$Кр$^-$, где Кр$^-$ - анион бутилового оранжевого, применим для разработки экстракционно-спектрофотометрического определения висмута из бромидных сред.

Литература

I. Г.Л.Старобинец, Е.М.Рахманько, Ж.С.Сорока. Ж.Н.Х., том XXIII, вып. 6, стр. I628 - I63I, I978.